

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-226534

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>		識別記号	F I		
C 0 3 C	4/08		C 0 3 C	4/08	
B 6 0 J	1/00		B 6 0 J	1/00	G
C 0 3 C	3/087		C 0 3 C	3/087	
	4/02			4/02	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)					
(21) 出願番号	特願平9-31830		(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地	
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月17日		(72) 発明者	森本 繁樹 三重県松阪市大町1510 セントラル硝子 株式会社硝子研究所内	
			(72) 発明者	丸尾 博 三重県松阪市大町1510 セントラル硝子 株式会社生産技術研究所内	
			(74) 代理人	弁理士 西 義之	

(54) 【発明の名称】 紫外線吸収性ガラス

(57) 【要約】

【課題】 高紫外線吸収性能で、特に紫外線Bを遮蔽し紫外線Aをより遮り、高透明性と高透視性を有し、従来のクリア系色調を呈し、かつ易強化性に優れる紫外線吸収性ガラスを得る。

【解決手段】 ソーダ石灰シリカ系ガラスを基礎組成とし、重量％表示で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (全鉄) が0.08~0.15、 $\text{CeO}_2$  が1.3 ~1.7、 $\text{TiO}_2$  が0.5 ~0.8、ならびにppm表示で、CoO が5~15をそれぞれ含有するガラスであって、該ガラスの還元率 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) が0.05以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソーダ石灰シリカ系ガラスを基礎組成とし、重量%表示で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （全鉄）が0.08～0.15、 $\text{CeO}_2$  が1.3～1.7、 $\text{TiO}_2$  が0.5～0.8、ならびにppm表示で、CoO が5～15をそれぞれ含有するガラスであり、該ガラスの還元率（ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ）が0.05以下であることを特徴とする紫外線吸収性ガラス。

【請求項2】 前記紫外線吸収性ガラスにおいて、さらにppm表示で、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が0～8、 $\text{MnO}$  が0～150、 $\text{NiO}$  が0～10、Seが0～5であるこれら成分のうち、少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1記載の紫外線吸収性ガラス。

【請求項3】 前記紫外線吸収性ガラスにおける板厚が5mmで光源が $\text{D}_{65}$  またはAによる測定において、可視光透過率 $T_v$ が75%以上で、かつ紫外線透過率 $T_{uv}$  が13%以下であることを特徴とする請求項1乃至2記載の紫外線吸収性ガラス。

【請求項4】 前記ソーダ石灰シリカ系ガラスの基礎組成が、重量%表示で、 $\text{SiO}_2$  が67～75、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が0.05～3.0、 $\text{CaO}$  が7～11、 $\text{MgO}$  が2～4.5、 $\text{Na}_2\text{O}$  が11.5～16、 $\text{K}_2\text{O}$  が0.5～3.0、 $\text{SO}_3$  が0.05～0.4、かつ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  が68～75、 $\text{CaO} + \text{MgO}$  が9～15、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  が12～17であることを特徴とする請求項1乃至3記載の紫外線吸収性ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築用、自動車等車両用、船舶用または航空機用の窓ガラスや各種ガラス物品に有用な紫外線吸収性ガラスに関し、高透視性で、既存のクリア板ガラスとほぼ同等の色調を呈し、格段に優れた紫外線吸収性能を持ち、ことに紫外線B（約290～320nmの紫外線、以下UVBという。）を遮蔽しかつ紫外線A（約波長320～390nmの紫外線、以下UVAという。）をより遮るようにし、居住性と安全性を高め人的や物的に優しい、しかも種々の形状で薄板化等軽量化をもできる紫外線吸収性ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、とみに、紫外線の反射吸収性能を備えるガラスが求められ、人的にも物的にもより高居住性、より安全性に繋がる板ガラス物品のニーズが高まってきている。そのなかで、従来に比してより優れた紫外線遮蔽性能を有する無色透明なガラスも望まれるようになりつつある。

【0003】紫外線遮蔽性能を有する無色透明なガラスとして、特公平5-354号公報には紫外線を遮断するガラス容器が記載され、最大長が250mm以下に構成されたガラス容器であって、重量%で0.04～0.1%の $\text{CeO}_2$ と、0.065%以下の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含有させたソーダライムガラスからなり、無色透明性を維持しつつ紫外線を遮断するものが開示されている。

【0004】また、特開平6-56467号公報には紫外線吸収性ガラスが記載され、重量百分率で $\text{SiO}_2$  65～80%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～20%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  2～8%、 $\text{RO}$  1～5%（ただし $\text{RO}$ は、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZnO}$ の群から選ばれる1種又は2種以上）、 $\text{R}_2\text{O}$  4～8%（ただし $\text{R}_2\text{O}$ は、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ の群から選ばれる1種又は2種以上）、 $\text{CeO}_2$  0.3～4%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.01～0.2%、 $\text{V}_2\text{O}_5$  0.0005～0.005%未満、 $\text{TiO}_2$  0～2%の組成を有するものが開示されている。

【0005】さらに無色透明なガラスを製造する方法としては、特公昭55-16105号公報には熔融ガラスの組成を変える方法が記載され、ガラス熔融炉中の熔融した着色ガラスを、炉を連続的に操業しつつ透明ガラスへ変更する方法であって、着色ガラス中の代表的な着色成分を炉へ投入することを停止すると共に着色成分に対して補色色調をガラスに与える成分（消色成分）を、特定した時期に、特定した割合で、かつ特定した期間、ガラス熔融炉に添加することが開示されている。これによって、ブロンズ色ソーダ石灰ガラス等の着色ガラスから透明ガラスへの変更期間をより迅速にかつ有効な方法で短縮しようとするものである。

【0006】また、特開昭53-145822号公報には無色ガラスの製造方法が記載され、熔融炉への投入原料の一部としてセレンを含む色ガラス屑を使用する場合において、該投入原料中に、硝酸ソーダ、酸化セリウム、無機マンガン化合物、および鉛酸化物のうち少なくとも一種を添加しておくことが開示されており、無色透明なガラス製品の製造用原料の一部としてセレンを含む色ガラス屑を比較的多量に使用しようとすることが記載されている。

【0007】また、特開昭57-67028号公報には連続タンク炉におけるソーダガラスのセレン消色方法が記載され、ガラスバッチ中の $\text{SO}_3$ 量を $X_1$ 、ガラス製品中の $\text{SO}_3$ 量を $X_2$ とした場合に、消色剤であるセレンの添加量 $Y$ を $\{0.006 \times (X_1 - X_2) \leq Y \leq 0.015 \times (X_1 - X_2) + 0.0015\}$ の範囲内で定めることが開示されており、逆にガラスバッチ中の $\text{SO}_3$ 量及びガラス製品中の $\text{SO}_3$ 量を測定することにより、そのガラスの消色を達成できる適正なセレン添加量を決定することが可能であり、確実にしかも迅速にそのガラスの消色することができるというものである。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】前述したような、特公平5-354号公報に記載の紫外線を遮断するガラス容器は通常のクリアガラスにおける $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 成分の含有量と同等程度である0.065重量%より $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が多くなれば、 $\text{Fe}^{2+}$ による緑色の着色を帯びてきて無色透明性の維持が困難となり、紫外線吸収性能に効果がある $\text{CeO}_2$ 成分の含有量を0.1重量%より多くすれば、黄色の着色を帯び、肉眼で感知し得るようになる等、また $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 成分の含有量が0.065重量%より多いガラスにおいて紫外線吸収性能を

より向上するため、CeO<sub>2</sub>成分の含有量を0.1重量%より多くしすぎると、無色透明のガラスとはできないものである。

【0009】また、特開平6-56467号公報に記載の紫外線吸収性ガラスは、ほう珪酸ガラスであり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の含有量が5%より少ないと熔融性が悪化し、紫外線を効率よく吸収せしめかつ無色透明にバランスさすためには特定量のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>成分を必要とする等、フロートガラスなどのソーダ石灰シリカ系ガラスには適用し難いものである。

【0010】さらに、特公昭55-16105号公報に記載の方法は、Se成分を含有する赤味を帯びたブロンズガラスに対してはCoO成分、CoO成分を含有する青味を帯びたブルーガラスに対してはSe成分とCeO<sub>2</sub>成分のように、着色成分に対して補色色調をガラスに与える成分(消色成分)を添加し、消色して無色透明にしようとするものであり、紫外線吸収機能を有すると言えるものではなく、紫外線吸収機能と無色透明性を両立できるものではない。

【0011】また、特開昭53-145822号公報には、例えばセレン含有量0.0005~0.0020重量%程度である熱線吸収ガラス100重量部に対しセレンを含む色ガラス層は20重量部以下程度とし、色ガラス層中に含まれるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量をガラスバッチ100重量部に対し0.04重量部以下に抑えることが記載され、ガラス熔融炉内アトモスフェアが強い還元条件では無色セレン化合物を生じ、強い酸化条件下でも無色の亜セレン酸塩とセレン酸塩を生じピンク色を与える元素状セレンができるために適切な条件は上記の両極端の中間にあって、単に元素状セレンを無色の亜セレン酸塩、あるいはセレン酸塩に酸化すれば透明度及び色調を大きく変えることがないことを開示しているだけであり、SeとCeO<sub>2</sub>との成分作用関係以外に、さらにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やTiO<sub>2</sub>やCoOの成分を含む中でのクリアガラス化への言及はない。

【0012】また、特開昭57-67028号公報に記載の連続タンク炉におけるソーダガラスのセレン消色方法は、鉄イオンの呈する青緑色と補色関係にある紫系の着色剤であるセレン、コバルトを添加することにより、透過光量の吸収を均一にして見掛け上無色にする方法が行われている中で、ガラスバッチとガラス製品中のSO<sub>3</sub>量を測定し、これらの特定関係式からセレンの添加量を求め、該添加量の決定により、連続タンク炉におけるソーダガラスのセレン消色を効率よく行うようにしようとするものであり、単なる特定の補色関係のみに係わるものであって、これら成分に加え比較的多量のTiO<sub>2</sub>やCeO<sub>2</sub>を含むガラスにおいては適用できるものではなく、しかも紫外線吸収性能を付与できるようなものでもない。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来のかかる欠点に鑑みてなしたものであって、ソーダ石灰シリカ系

ガラス中に着色成分または/および紫外線吸収性成分であるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CoOを含む複雑な系であるガラスにおいて、適宜種々に成分組成割合を組み合わせ、しかもガラスの還元率を調整することにより、格段に優れた紫外線吸収性能ならびに透明性と透視性を併せ持ち、従来のクリアガラスと同等か同等に近似した色調を呈するものとして、光学特性をバランスさせ、ことに紫外線Bを遮蔽しかつ紫外線Aをより遮るようにでき、居住性と安全性を高め、人的や物的により優しく高環境性であり、しかも易強化性を発現し、耐候性、成形性も充分に有し、種々の形状で薄板化等軽量化をも可能であり、建築物用はもちろん、ことに自動車等車輛用窓ガラス、船舶用窓ガラス、航空機用窓ガラスあるいは各種ガラス物品として有用な紫外線吸収性ガラスを、安定かつより簡便に効率よく提供するものである。

【0014】すなわち、本発明は、ソーダ石灰シリカ系ガラスを基礎組成とし、重量%表示で、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(全鉄)が0.08~0.15、CeO<sub>2</sub>が1.3~1.7、TiO<sub>2</sub>が0.5~0.8、ならびにppm表示で、CoOが5~15をそれぞれ含有するガラスであり、該ガラスの還元率(Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>)が0.05以下であることを特徴とする紫外線吸収性ガラス。

【0015】前記紫外線吸収性ガラスにおいて、さらにppm表示で、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~8、MnOが0~150、NiOが0~10、Seが0~5であるこれら成分のうち、少なくとも1種以上を含有することを特徴とする上述した紫外線吸収性ガラス。

【0016】前記紫外線吸収性ガラスにおける板厚が5mmで光源がD<sub>65</sub>またはAによる測定において、可視光透過率T<sub>v</sub>が75%以上で、かつ紫外線透過率T<sub>uv</sub>が13%以下であることを特徴とする上述した紫外線吸収性ガラス。

【0017】前記ソーダ石灰シリカ系ガラスの基礎組成が、重量%表示で、SiO<sub>2</sub>が67~75、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.05~3.0、CaOが7~11、MgOが2~4.5、Na<sub>2</sub>Oが11.5~16、K<sub>2</sub>Oが0.5~3.0、SO<sub>3</sub>が0.05~0.4、かつSiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>が68~75、CaO+MgOが9~15、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが12~17であることを特徴とする上述した紫外線吸収性ガラスである。

【0018】

【発明の実施の形態】ここで、ソーダ石灰シリカ系ガラスを基礎組成とし、重量%表示で、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(全鉄)が0.08~0.15、CeO<sub>2</sub>が1.3~1.7、TiO<sub>2</sub>が0.5~0.8、ならびにppm表示で、CoOが5~15をそれぞれ含有するガラスであって、該ガラスの還元率(Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>)が0.05以下である紫外線吸収性ガラスとしたのは、建築用や自動車等車輛用ならびに船舶用や航空機用の窓ガラスや各種ガラス物品として最も汎用性に富むソーダ石灰シリカ系ガラスを基礎組成として選択し、従来のクリアガラスより含有鉄分量がやや多いもの、紫外線吸収性のグリーン系色調ガラスやブロンズ系色調ガラス等から、その紫外線吸収性能を変えることなく、従来のクリアガラスとほ

ほ同等の色調であるクリアガラスを安定よくかつより簡便に効率よく得ることができるからである。

【0019】全  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (全鉄) を0.08~0.15重量%としたのは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  成分は紫外線を吸収するために必要であり、めざす吸収性能を達成するに十分な含有量以上とすると、黄色味系の色調を発現するのを無彩色に色度を調整するため、コバルトまたは、コバルトとニッケル等が必要となってくるようになる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  成分が0.08重量%未満では、めざす紫外線吸収性能を確保でき難くなり、かつ従来のクリアガラスとほぼ同等の色調を得難くなり、また  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  成分が0.15重量%を超えると、過剰となって可視光線透過率の低下を招き透明性や透視性がめざす約75%以上、好ましくは約80%以上、より好ましくは約85%以上とすることができなくなるからである。好ましくは約0.09~0.14重量%程度である。

【0020】 $\text{CeO}_2$  を1.3~1.7重量%としたのは、 $\text{CeO}_2$  成分は紫外線吸収性能を高めるのに必要であり、また  $\text{CeO}_2$  は強い酸化剤でもある。 $\text{CeO}_2$  成分が1.3重量%未満であれば、めざす紫外線吸収性能が約13%以下を得ることが難しくなり、かつ通常のクリアガラスの還元率 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) である例えば約0.35~0.45程度から0.05以下とすることが難しくなって通常のクリアガラス並みの色調が得られ難くなり、また  $\text{CeO}_2$  成分が1.7重量%を超えると、めざす可視光線透過率が得にくくなることとコストアップに繋がるからである。好ましくは約1.4~1.7重量%程度である。

【0021】また、ソーダ石灰シリカ系ガラスバッチを熔融する際、珪砂の溶融促進剤ならびに溶融ガラスの澄清剤として用いる芒硝(対珪砂比約0.5~1.0%程度)のような硫酸塩と、優先的に反応してその機能を効果的にするようにするため、還元剤でもあるカーボンをバッチ中に添加するが、 $\text{CeO}_2$  成分の含有量が多くなれば、過剰のカーボンを添加することにもなって、溶融時にシリカスカムを形成し、ガラス製品に欠陥を生じさせる原因となる。好ましいカーボンの添加量としては、ガラス(バッチガラス化量)100gに対し約0.15g以下程度である。

【0022】さらに、ガラス中に酸化鉄と酸化セリウムが共存すると、2価の鉄が4価のセリウムによって酸化され3価の鉄になり、熱線吸収性能と青色味系の色調をもたらす  $\text{FeO}$  成分ができるだけ発現しないようにし、紫外線吸収性能を高めかつ従来のクリアガラス並みの色調が得られるよう、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{CoO}$  の成分、バッチ原料またはカレット等から混入する  $\text{MnO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Se}$  等の他の成分ならびに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{FeO}$  の成分をバランスせしめることが肝心である。

【0023】 $\text{TiO}_2$  を0.5~0.8重量%としたのは、高価な前記  $\text{CeO}_2$  成分の一部を、比較的安価で入手しやすい紫外線吸収機能を有する  $\text{TiO}_2$  成分に替えるものである。 $\text{TiO}_2$  成分が0.5重量%未満であれば、紫外線吸収機能等への

効果が少なく、また  $\text{TiO}_2$  成分が0.8重量%を超えると、増加するにしたがって黄色味色調を増すようになって可視光線透過率が低下するようになるからである。好ましくは約0.55~0.7重量%程度である。

【0024】 $\text{CoO}$  を5~15ppmとしたのは、 $\text{CoO}$  成分は吸収のピークが約600nm付近にあり、主波長の微調整をする成分であり、 $\text{CoO}$  成分が5ppm未満であれば、その効果が少なく、また  $\text{CoO}$  成分が15ppmを超えると、青色味色調を呈するようになるからである。好ましくは約7~14ppm程度である。

【0025】ガラスの還元率 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) を0.05以下であることとしたのは、紫外線吸収機能を有する成分ならびに着色成分〔例えば鉄(黄色、青色)、コバルト(青色)、クロム(薄緑色、黄青色)を発現する〕である  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CoO}$  の各成分を特定割合で適宜組み合わせたガラス成分組成とする中で、酸化剤あるいは酸化剤とカーボン等の還元剤を適宜組み合わせ、ブロンズ色調やグレー色調やグリーン色調を呈する色ガラスとなることなく、従来のクリアガラス並みの色調となり、しかも優れた紫外線吸収機能を有するガラスとするために必要であるからである。

【0026】また、ガラスの該還元率が0.05を超えると、例えば  $\text{Se}$  成分が発色して赤味がかった色調を呈するようになる等、従来のクリアガラス並みの色調が得られなくなり、さらに可視光線透過率が75%未満となるようになるからである。好ましくは約0.03~0である。

【0027】また、前記紫外線吸収性ガラスにおいて、さらに請求項1に記載の各成分に加えて、バッチ原料またはカレット等から混入する  $\text{MnO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Se}$  の各成分については、ppm表示で約、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が0~8、 $\text{MnO}$  が0~150、 $\text{NiO}$  が0~10、 $\text{Se}$  が0~5程度である。これらの成分は微量成分としてガラス中に2種以上を含有することが多く、使用原料あるいは使用カレットからもガラス中に混入してくる成分組成でもあり、該成分組成の範囲内であれば、セレン(鉄と化合し、褐色、ピンク)等による影響も少なく、優れた紫外線吸収機能を有しかつ従来のクリアガラス並みの色調であり、透明性や透視性を確保し得るのに支障を来さない。

【0028】また、これらの成分はブロンズ色調やグレー色調やグリーン色調を呈する色ガラスにも必要となり得る成分組成であるが、ブロンズ色調やグレー色調やグリーン色調を呈する色ガラスからでも、前記条件以外はガラス原料バッチ、溶融条件等もできるだけ変化させないようにして均一性が高くかつ欠陥等も発現するようなこともなく、安定して簡便に効率よく、めざす紫外線吸収性ガラスを得るようにする。このためには、好ましくは  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が約0~5ppm、 $\text{MnO}$  が約0~100ppm、 $\text{NiO}$  が約0~5ppm、 $\text{Se}$  が約0~3ppm程度である。

【0029】また、前記紫外線吸収性ガラスにおける板厚が5mmで光源が  $\text{D}_{65}$  またはAによる測定において、可

視光透過率 $T_v$ が75%以上で、かつ紫外線透過率 $T_{uv}$ が13%以下であることが好ましいものであるとしたのは、建築用や自動車等車両用等で通常使用されている従来のクリアガラス並みの色調ならびに同程度の可視光透過率を持ち、しかも紫外線吸収性ブロンズガラスや紫外線吸収性グリーンガラス等並みの紫外線吸収性能を発揮するクリアの紫外線吸収ガラスを得るためである。好ましくは可視光透過率 $T_v$ が約80%以上、より好ましくは約85%以上でかつ紫外線透過率 $T_{uv}$ が約11%以下である。

【0030】また、特に紫外線Bを遮蔽し紫外線Aをより遮ることを兼ね備えるものにでき、上述した光学特性を確保維持することによって、居住性と安全性を高め、人的物的に優しかつ高環境性を実現できるものである。すなわち、紫外線のうち、波長約290～320nmの紫外線B(UVB)をもちろんゼロとして例えば人の肌を赤く熱を持たせたりあるいは腫れて水泡化しその後黒化する所謂日焼けを防止し、波長約320～390nmの紫外線A(UVA)を従来より小さい値とすることで、例えば人の肌への浸透力が強くてかなりの紫外線が皮膚の真皮内の膠原繊維や弾力繊維などの繊維質にダメージを与えシワやタルミの原因となり、肌に存在するメラニンに作用してシミやソバカスを悪化させるようなことを防ぐことができる。

【0031】また、該紫外線吸収性ガラスの波長1100nmにおける透過率 $T_{s1100}$ ならびに該波長1100nm付近の透過率が、該ガラスの板厚が5mmでA光源または $D_{65}$ 光源測定において、可視光透過率域の透過率と同等かそれ以上程度の透過率となるものである。

【0032】さらにまた、前記ソーダ石灰シリカ系ガラスの基礎組成が、重量%表示で、 $SiO_2$ が67～75、 $Al_2O_3$ が0.05～3.0、 $CaO$ が7～11、 $MgO$ が2～4.5、 $Na_2O$ が11.5～16、 $K_2O$ が0.5～3.0、 $SO_3$ が0.05～0.4、かつ $SiO_2+Al_2O_3+TiO_2$ が68～75、 $CaO+MgO$ が9～15、 $Na_2O+K_2O$ が12～17であることとしたのは、 $SiO_2$ 成分が67重量%未満であれば、ガラス表面にヤケ等が発生し易く、耐候性が下がり、実用上の問題が生じるものであり、 $SiO_2$ 成分が75重量%を超えると、その易強化性が下がり、熔融も難しくなるからである。好ましくは約68～73重量%程度である。

【0033】 $Al_2O_3$ 成分が0.05重量%未満であれば、耐候性が下がりガラス表面にヤケ等が発生し易く実用上の問題が生じてくるものであり、 $Al_2O_3$ 成分が3.0重量%を超えると、失透が生じ易くなりかつ成形温度範囲が狭くなって製板が難しくなるからである。好ましくは約0.5～2.5重量%程度である。

【0034】 $CaO$ 成分が7重量%未満であれば、易強化性が下がり、また融剤として不足気味となって熔融温度も高くなりまた流動温度を低くしないので製造しにくくなり、 $CaO$ 成分が11重量%を超えると、失透が生じ易くなり、成形作業範囲が狭くなり製造が難しくなるからで

ある。好ましくは約7～10重量%程度である。

【0035】 $MgO$ 成分が2重量%未満であれば、熔融温度が上がりその操作範囲を狭めるので製造がし難くなり、 $MgO$ 成分が4.5重量%を超えると、易強化性が下がることからである。好ましくは約2.5～3.5重量%程度である。

【0036】 $Na_2O$ 成分が11.5重量%未満であれば、易強化性が下がり、成形性難しくなり、失透も生じ易くなるので成形作業範囲が狭くなり製造し難くなり、 $Na_2O$ 成分が16重量%を超えると、耐候性が下がり、ガラス表面にヤケ等が発生し易くなって実用上の問題が生じてくるからである。好ましくは約12.0～14.5重量%程度である。

【0037】 $K_2O$ 成分が0.5重量%未満であれば、易強化性が下がり、 $K_2O$ 成分が3.0重量%を超えると、耐候性が下がり、かつコストも高くなるからである。好ましくは約0.7～2.0重量%程度である。

【0038】 $SO_3$ 成分が0.05重量%未満であれば、通常の熔融において脱泡あるいは均質性上不充分となり易い程度にしかできなくなり、 $SO_3$ 成分が0.4重量%を超えると、ガラスの着色状態に影響を与え、黄色やアンバー色がかった色調に移行し易くなって発現し、所期のめざす紫外線吸収性のクリアガラスが得られ難くなるからである。好ましくは約0.08～0.25重量%程度である。

【0039】さらに、 $SiO_2+Al_2O_3+TiO_2$ が68重量%未満であれば、耐候性が下がり、 $SiO_2+Al_2O_3+TiO_2$ が75重量%を超えると、易強化性が下がる問題が生じるからである。好ましくは約69～74重量%程度である。

【0040】 $CaO+MgO$ が9重量%未満であれば、熔融温度を下げる効果が不足するようになり、易強化性も下がり、 $CaO+MgO$ が15重量%を超えると、失透が生じ易くなって成形作業範囲が狭くなり製造し難くなるからである。好ましくは約10～14重量%程度である。

【0041】 $Na_2O+K_2O$ が12重量%未満であれば、易強化性も下がり、失透が生じ易くなって成形作業範囲が狭くなり製造し難くなり、 $Na_2O+K_2O$ が17重量%を超えると、耐候性が下がり、実用上の問題が生じるとともにコスト的にも高くなるからである。好ましくは約13～16重量%程度である。

【0042】なお、還元率の調整としては、原料ガラスバッチの酸化剤、カーボン、芒硝等および熔融炉の燃焼状態等操炉、あるいはガラス熔融窯の調整域における雰囲気酸素ガスまたは酸素ガスを含む混合ガス、空気あるいは酸素ガス濃度高めた燃焼排ガス等、もしくはこれらの複合ガスを導入することも場合によっては色調安定に寄与するものである。さらになお、通常ガラス熔融窯に適宜備えられている通電用電極、バブリング、攪拌機等を併用することができることも言うまでもない。

【0043】またなお、ガラスの密度等各物性ができるだけ、従来のフロート法で製造しているガラス成分組成

物の密度等各物性に近いものであることが、製造上ならびに品質上好ましいものである。

【0044】さらに、本発明の紫外線吸収性ガラスは、熔融性、清澄性、耐候性、成形性、失透性、コスト等を考慮し、酸化状態とする以外従来のガラス熔融窯で製造条件ならびにそのガラスの性質等をほとんど変化させず、優れた紫外線吸収性能と従来のクリア色調で、かつ優れた透明性と透視性で、しかも易強化ガラス組成物となるものであって、板厚1mm 前後の薄板ガラスから10mm 前後の厚板ガラスまでで、例えば平板または曲げ板として生板から強度アップしたもの、半強化したもの、強化したもの等で、単板ガラス、合せガラス、複層ガラスあるいは積層ガラス、これらの各種機能性膜付きガラスや各種色ガラスと組み合わせる等で用いることができ、建築物用窓ガラスをはじめ、自動車等車両用、特に用窓ガラス、船舶用または航空機用窓ガラス、太陽電池用カバーガラス、太陽熱温水器用器材、太陽熱を効率よく入射する窓、展示物用保護ケース等の各種ガラス物品に用いることができる。

【0045】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。

#### 実施例1

ガラス原料として、例えば珪砂、長石、ソーダ灰、ドロマイト、石灰石、芒硝、ベンガラ、酸化チタン、炭酸セリウム、酸化セリウム、あるいはイルメナイト、ならびに酸化コバルト等を、さらに場合によっては各種カレットを用い、所定の組成成分範囲内となるようにするとともに、例えば粘性温度が $10^9$  ポイズで650～685℃程度、 $10^{12}$  ポイズで555～590℃程度、かつ両者の温度差が95～105℃程度になるよう、ガラス成分組成を目標組成として設定した。

【0046】該目標組成量を秤量調合し、小型電気熔融窯で、例えば還元剤としてのカーボンを相当量（例えば、バッチガラス化量100gに対し約0.10～0.15g程度）用い、また清澄剤として芒硝を相当量（一例としては対珪砂比約1～0.5%程度）用い、還元率がゼロに近く殆ど酸化状態にあると言えるように調整して充分確保しつつ、約1400～1450℃前後程度の温度で約2～4時間程度熔融し、均質化および清澄等をした後、流し出し製板化して板ガラス状とし、充分な徐冷を行い、厚み約5mm程度に光学研磨して、大きさ100mm×100mmのガラス板とし、ガラス成分組成分析および各種光学特性等の測定用供試体ガラスを得た。

【0047】なお、種々のカレットをめざす成分組成と光学特性ならびに品質等を勘案して適宜用いてもよいことは言うまでもない。以下各実施例も同様である。得られた該供試体ガラスについて、JIS R-3101に基づく湿式分析法等で確認したところ、重量%表示で、SiO<sub>2</sub>が70.0、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1.95、CaOが8.41、MgOが3.35、Na<sub>2</sub>Oが13.04、K<sub>2</sub>Oが0.92、SO<sub>3</sub>が0.1の基礎ガラス組成であ

り、他の成分組成は重量%表示で全Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（全鉄）が0.101、CeO<sub>2</sub>が1.49、TiO<sub>2</sub>が0.61、ppm表示でCoOが9.0程度と成り、重量%表示で、成分の総和が約99.9719であって、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>が72.56、CaO+MgOが11.76、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが13.96であった。

【0048】さらに、還元率(Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>)については、板厚約5mmでD<sub>65</sub>光源またはA光源による分光透過率曲線（後述する340型自記分光光度計による測定）において、FeO量を赤外域波長約1.1μm（1100nm）での透過率Ts<sub>1100</sub>から求め、その値が約0.0004重量%となり、上述した分析値の全鉄量(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)0.101重量%から計算し、該還元率は0.01であった。

【0049】さらにまた、光学特性（D<sub>65</sub>光源またはA光源にて、5mm厚みにおける）としての可視光線透過率Tv〔%、波長0.38～0.78μm（380～780nm）〕、紫外線透過率Tuv〔%、波長0.30～0.39μm（300～390nm）〕、ISO（国際標準化機構）に準ずるならびに波長0.35μm（350nm）における透過率Tuv<sub>350</sub>（%）ならびに波長0.37μm（370nm）における透過率Tuv<sub>370</sub>（%）、および日射透過率Ts〔%、波長0.34～1.8μm（340～1800nm）〕ならびに波長1.1μm（1100nm）における透過率Ts<sub>1100</sub>（%）、主波長λ<sub>d</sub>（nm）、刺激純度Pe（%）等については340型自記分光光度計（日立製作所製）とJIS Z-8722、JIS R-3106、ISO/DIS-9050にて測定計算して求める等を行った。

【0050】その結果、可視光線透過率Tvが87.2～87.3%程度、日射透過率Tsが86.4%程度、波長1100nm透過率Ts<sub>1100</sub>が88.4%程度、紫外線透過率Tuvが10.0%程度、波長350nm透過率Tuv<sub>350</sub>が0.7%程度、波長370nm透過率Tuv<sub>370</sub>が23.7%程度、主波長λ<sub>d</sub>が562.2nm程度、刺激純度Peが1.6%程度、色度座標がx=0.3139、y=0.3337程度であり、紫外線B（UVB）を遮蔽しかつ紫外線A（UVA）をより遮るようになり、格段に優れた透視性能と紫外線吸収性能を示すクリアガラスである等、めざす所期の紫外線吸収性ガラスであった。

【0051】さらにまた、易強化性については、上述した紫外線吸収ガラスが前述した粘性温度が所期の特定範囲を満たしていること等を確認した上、前記試料を雰囲気温度約650～730℃の炉内で約5分間前後加熱した後、通常の風冷強化を行ったところ、強化ガラス板を高効率でかつ高歩留りで得られ、さらに該強化ガラス板をJIS R-3211に従って調べたところ、決められた規格を充分満足する易強化性を有する紫外線吸収性ガラスであった。

#### 【0052】実施例2

前記実施例1と同様にして、所期の紫外線吸収性ガラスとなるようなガラス調合組成を計算して秤量調合し、熔融操作をし、得られたガラスを同様にガラス板として試料体化した。次いで、得られた各実施例の試料体ガラスについて、前記実施例1と同様に分析、測定、評価し

た。

【0053】その結果、その基礎ガラス成分組成の分析値は、重量％表示で、 $\text{SiO}_2$ が70.05、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が1.94、 $\text{CaO}$ が8.32、 $\text{MgO}$ が3.31、 $\text{Na}_2\text{O}$ が13.04、 $\text{K}_2\text{O}$ が0.95、 $\text{SO}_3$ が0.1であり、また他の成分組成の分析値は、重量％表示で全 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （全鉄）が0.100、 $\text{CeO}_2$ が1.55、 $\text{TiO}_2$ が0.62、ppm表示で $\text{CoO}$ が11程度と成り、重量％表示で、成分の総和が約99.9811であって、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ が72.61、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ が11.63、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が13.99であった。

【0054】また各光学特性は、可視光線透過率 $T_v$ が86.3～86.5％程度、日射透過率 $T_s$ が85.9％程度、波長1100nm透過率 $T_{s1100}$ が88.1％程度、紫外線透過率 $T_{uv}$ が9.9％程度、波長350nm透過率 $T_{uv350}$ が1.2％程度、波長370nm透過率 $T_{uv370}$ が24.3％程度、主波長 $\lambda_d$ が555.5nm程度、刺激純度 $P_e$ が1.1％程度、色度座標が $x=0.3130$ 、 $y=0.3328$ 程度であり、前記実施例1と同様に、通常のクリアガラスと同様の色調であって、紫外線B（UVB）を遮蔽しかつ紫外線A（UVA）をより遮るようになり、格段に優れた透明性、透視性と紫外線吸収性能を示す等、めざす所期の紫外線吸収性ガラスであった。

【0055】さらに易強化性についても、前記実施例1と同様に実施したところ、前記実施例1と同様となるものであった。

#### 実施例3

ガラス原料としては、実施例1同様な各原料に加え、酸化クロム、酸化マンガン、酸化ニッケル、セレン含有カレットまたはこれら成分のうち2種以上含有カレットまたはクリアカレット、ならびにカーボンを用い、前記組成成分範囲内となるようにするとともに、例えば粘性温度が $10^9$ ポイズで650～685℃程度、 $10^{12}$ ポイズで555～590℃程度、かつ両者の温度差が95～105℃程度になるよう、ガラス成分組成を目標組成として設定した。

【0056】該目標組成量を秤量調合し、溶融窯で例えば還元剤としてのカーボンを相当量（例えば、ガラス100gに対し約0.10～0.15g程度）用い、また清澄剤として芒硝を相当量（一例としては対珪砂比約1～0.5％程度）用い、還元率を調整して充分確保しつつ、約1400～1470℃前後程度で約2～4時間程度溶融し、均質化および清澄等をした後、流し出しフロートライン等で製板化して板ガラス状とし、充分な徐冷を行い、厚み約5mm程度に光学研磨状とし、大きさ100mm×100mmのガラス板を採断し、ガラス成分組成分析および各種光学特性等

の測定用供試体ガラスを得た。

【0057】得られた該供試体ガラスについて、実施例1と同様に、JIS R-3101に基づく湿式分析法等で確認したところ、重量％表示で $\text{SiO}_2$ が71.03、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が2.02、 $\text{CaO}$ が7.38、 $\text{MgO}$ が3.42、 $\text{Na}_2\text{O}$ が12.80、 $\text{K}_2\text{O}$ が0.95、 $\text{SO}_3$ が0.1の基礎ガラス組成で、他の成分組成の分析値は、重量％表示で全 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （全鉄）が0.102、 $\text{CeO}_2$ が1.57、 $\text{TiO}_2$ が0.61と、ppm表示で $\text{CoO}$ が11、 $\text{Se}$ が3、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が2、 $\text{MnO}$ が70、 $\text{NiO}$ が2と成り、重量％表示で、成分の総和が約99.9908であって、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ が73.66、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ が10.80、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が13.75であった。

【0058】また各光学特性（A光源、板厚5mmで、340型自記分光光度計による測定）は、可視光線透過率 $T_v$ が86.6％程度、日射透過率 $T_s$ が86.1％程度、波長1100nm透過率 $T_{s1100}$ が88.2％程度、紫外線透過率 $T_{uv}$ が10％程度、波長350nm透過率 $T_{uv350}$ が0.9％、波長370nm透過率 $T_{uv370}$ が23％程度、主波長 $\lambda_d$ が560.0nm程度、刺激純度 $P_e$ が1.5％、色度座標が $x=0.3137$ 、 $y=0.3343$ 程度であり、前記実施例1と同様に、通常のクリアガラスと同様の色調であって、紫外線B（UVB）を遮蔽しかつ紫外線A（UVA）をより遮るようになり、格段に優れた透明性、透視性と紫外線吸収性能を示す等、めざす所期の紫外線吸収性ガラスであった。

【0059】さらに易強化性についても、前記実施例1と同様に実施したところ、前記実施例1と同様となるものであった。

#### 【0060】

【発明の効果】本発明によれば、特定した成分を特定した組成範囲内で巧みに組み合わせ、しかもその還元率を特定したガラス組成物としたことにより、優れた可視光透過率と格段に優れた紫外線吸収性能を有し、従来のクリアガラスと同等の色調を呈するガラスを得るとともに、紫外線Bを遮蔽しかつ紫外線Aをより遮るようになり、優れた透明性と透視性をバランス良く付与し、易強化性を保持させ、さらにガラス原料や実窯の操業条件等を大幅に変更することなく、充分安定して簡便に効率よく製造することができ、該ガラスは人的物的両面で居住性と安全性をより高めて、高環境性を有し、薄板強化ガラスや薄板合せガラス等の軽量化も可能であるものとすることができる等、建築用窓ガラス等はもちろん、自動車等車両用窓ガラスなど、各種ガラス物品に広く採用できる。